

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/FR05/000201

International filing date: 31 January 2005 (31.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: FR  
Number: 0404586  
Filing date: 29 April 2004 (29.04.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 08 April 2005 (08.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 04 FEV. 2005

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr





26 bis, rue de Saint Pétersbourg - 75800 Paris Cedex 08

Pour vous informer : INPI DIRECT

N° Indigo 0 825 83 85 87  
 0,15 € TTC/mn

Télécopie : 33 (0)1 53 04 52 65

Réservé à l'INPI

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

N° 11354\*04

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 © W / 030103

REMISE DES PIÈCES DATE <b>29 AVRIL 2004</b> LIEU <b>75 INPI PARIS B</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0404586</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>29 AVR. 2004</b>		<b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b> AR Mengaud	
<b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b> CP 60304			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b>		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N° _____ Date _____ N° _____ Date _____	
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/> N° _____ Date _____	
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> "Procédé d'obtention de nanotubes de carbone sur les supports et composites les renfermant"			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation <b>FRANCE</b> Date <b>3 0 0 1 2 0 0 4</b> N° <b>0400916</b> Pays ou organisation _____ N° _____ Pays ou organisation _____ N° _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)</b>		<input checked="" type="checkbox"/> <b>Personne morale</b> <input type="checkbox"/> <b>Personne physique</b>	
Nom ou dénomination sociale		CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS)	
Prénoms			
Forme juridique		Etablissement Public	
N° SIREN		_____	
Code APE-NAF		_____	
Domicile ou siège	Rue	3, Rue Michel-Ange	
	Code postal et ville	17 15 17 19 14   PARIS CEDEX 16	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)		N° de télécopie (facultatif)	
Adresse électronique (facultatif)			
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			

Remplir impérativement la 2<sup>ème</sup> page



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE  
page 2/2

BR2

REMISE DES PIÈCES

Réservé à l'INPI

DATE 29 AVRIL 2004

LIEU 75 INPI PARIS B

N° D'ENREGISTREMENT

0404586

NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DB 540 W / 191203

## 6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)

Nom

PEAUCELLE

Prénom

Chantal

Cabinet ou Société

Cabinet ARMENGAUD AINE

Nationalité

FRANAISE

N° de pouvoir permanent et/ou  
de lien contractuel

92-1189

Adresse

Rue

3, Avenue Bugeaud

Code postal et ville

75 116 PARIS

Pays

FRANCE

N° de téléphone (facultatif)

01 45 53 05 50

N° de télécopie (facultatif)

01 45 53 80 21

Adresse électronique (facultatif)

armengau@club-internet.fr

## 7 INVENTEUR (S)

Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques

Les demandeurs et les inventeurs  
sont les mêmes personnes

☐ Oui

☒ Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)

## 8 RAPPORT DE RECHERCHE

Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)

Établissement immédiat  
ou établissement différé

☐

☐

Choix à faire obligatoirement au dépôt (cf. Notice explicative Rubrique 8)

## 9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES

Uniquement pour les personnes physiques

☐ Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition)  
☐ Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la  
décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG

## 10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS

☐ Cochez la case si la description contient une liste de séquences

Le support électronique de données est joint

☐

La déclaration de conformité de la liste de  
séquences sur support papier avec le  
support électronique de données est jointe

☐

Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite»,  
indiquez le nombre de pages jointes

## 11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE

(Nom et qualité du signataire)

Mandataire : PEAUCELLE Chantal  
92-1189

Paris, le 29 avril 2004

*Chantal*

VISA DE LA PRÉFECTURE  
OU DE L'INPI

**"Procédé d'obtention de nanotubes de carbone  
sur des supports et composites les renfermant "**

L'invention a pour objet un procédé d'obtention de nanotubes de carbone (NTC en abrégé) sur des supports, plus spécialement selon la méthode CVD (Chemical Vapor Deposition). Elle vise également leurs applications, en particulier pour  
5 élaborer des matériaux composites, ainsi que les utilisations de ces matériaux.

On sait que les nanotubes de carbone ont été proposés comme charges pour renforcer les structures de matériaux composites. Cependant, malgré les propriétés très  
10 intéressantes des NTC, jusqu'à présent, la plupart des résultats expérimentaux de leurs composites montrent un effet de renforcement plutôt médiocre. Comme raisons principales, on mentionnera la mauvaise qualité des NTC utilisés, la détérioration des propriétés des NTC lors de leur  
15 purification, la mauvaise dispersion et/ou la destruction des NTC lors de la dispersion, l'interface faible entre les NTC et les matrices, la difficulté de l'alignement des NTC dans les matrices et, souvent, un pourcentage massique trop fort de NTC ajoutés.

20 Les composites comportant des renforts conventionnels (de dimension micrométrique) développés depuis quelques décennies n'ont pas eu d'applications très étendues, en raison notamment de la faible interface entre les renforts et la matrice. Le mécanisme d'endommagement le plus souvent observé est la  
25 décohésion et/ou la fissuration à l'interface due à la concentration de contraintes ou aux contraintes provoquées par la différence de leurs propriétés et de leurs coefficients de dilatation thermique.

Il est souvent nécessaire d'utiliser un taux élevé de  
30 renforts pour améliorer les propriétés des matrices, ce qui entraîne de nombreuses difficultés lors de la mise en œuvre,

de la mise en forme, de l'éventuel usinage du recyclage des matériaux. Les applications de ces composites sont alors limitées du fait de leur fragilité. Dans certains cas, les stabilités thermique et chimique des renforts posent aussi des problèmes dans les applications à moyenne et haute température et pendant les traitements thermiques de ces composites avant la mise en service.

La présente invention a pour but de mettre en valeur et en œuvre les effets de renforcement à différentes échelles (nanométrique et micrométrique) et d'activer les mécanismes à l'échelle nanométrique (par exemple blocage du mouvement de dislocation et de chaînes moléculaires, amorçage de microfissures et de cavités) et à l'échelle micrométrique (propagation de fissuration et de cavitation).

Afin de disposer de matériaux composites plus satisfaisants au regard des exigences requises, les inventeurs ont ainsi développé une technique, selon la méthode CVD, de croissance de nanotubes de carbone constituant des renforts nano-échelles, ayant des liaisons et des morphologies optimisées sur des supports correspondant à des renforts micrométriques.

Cette technique permet de moduler, selon l'application envisagée, la densité, la longueur et l'attachement des NTC aux supports.

L'invention fournit donc un procédé pour l'obtention *in situ* de nanotubes de carbone sur des supports nano/micrométriques.

Elle vise également leur utilisation pour élaborer des matériaux composites et les applications de ces derniers.

Le procédé, selon l'invention, d'obtention de nanotubes par croissance selon la méthode CVD, sur des supports, est caractérisé en ce que lesdits supports sont nano ou micrométriques.

Selon un mode de réalisation de l'invention, la croissance des nanotubes est réalisée selon un procédé caractérisé en ce qu'il comprend :

- 5 . le chauffage, dans une enceinte réactionnelle, d'un matériau-support, à une température de 600-1100°C, sous un courant de gaz inerte,
- . l'addition d'un composé source de carbone renfermant un catalyseur, sous un courant de gaz inerte et d'hydrogène,
- 10 . le refroidissement de l'enceinte jusqu'à la température ambiante,
- . la récupération du produit formé.

L'enceinte réactionnelle est avantageusement un four tubulaire avec un système de circulation de gaz.

15 Le matériau-support utilisé est choisi parmi ceux capables de supporter la température de dépôt des NTC.

Il s'agit avantageusement de fibres de carbone ou d'un matériau céramique préférentiellement sous forme de particules ou de fibres, de dimension nano/micrométrique.

20 Comme matériaux céramiques appropriés, on citera les fibres de carbone, les fibres de verre, les particules et fibres de SiC, TiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, B<sub>4</sub>C, des fumées de silice les argiles (grains d'argile), ou les fils comportant un matériau métallique tel que Fe, Ni, Co, Ti, Pt, Au, Y, Ru, Rh, ou Pd, Zr, Cr ou Mn.

25 Avec les matériaux renfermant C, Si, Ti, B dans leur composition, on peut établir une liaison forte entre les NTC et les supports en formant des ponts C-C, Si-C, Ti-C, B-C, Fe-C.

30 Pour des applications qui nécessitent une liaison particulièrement forte, des traitements thermiques à séquence précise peuvent être appliqués après le dépôt afin de consolider (ou souder) davantage l'adhésion.

Le composé source de carbone est choisi avantageusement parmi les hydrocarbures liquides du groupe comprenant le



xylène, le toluène, le benzène, ou le n-pentane, ou encore des alcools, comme l'éthanol ou le méthanol, ou des cétones, comme l'acétone. En variante, le composé source de carbone est un hydrocarbure gazeux, tel que l'acétylène, le méthane, le butane, le propylène, l'éthylène et le propène. Selon encore une autre variante, le composé source de carbone est solide. Il s'agit par exemple de camphore.

Comme catalyseur, on aura recours avec avantage, à un composé choisi dans le groupe comprenant un métallocène de fer, de cobalt ou de nickel, ou encore à des nitrates, des acétates ou des sulfates de fer, de cobalt ou de nickel, notamment de la Fe(II), phtalocyanine (FePc), du pentacarbonyle de fer ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ).

De préférence, le catalyseur et le composé source de carbone sont utilisés à raison de 0,001 à 0,1 g de catalyseur par ml de composé.

Le rapport de gaz inerte et d'hydrogène est de 5/95 à 50/50.

La mise en œuvre des dispositions qui précèdent permet, en contrôlant la croissance des NTC à la surface des particules et fibres de céramique, ou des fibres de carbone de recouvrir uniformément les supports céramiques et d'améliorer les propriétés d'interface entre les nanotubes et les supports comme souhaité pour une application donnée.

Ces propriétés peuvent être également améliorées en soumettant le matériau support à une étape de pré-traitement. L'invention vise en particulier un procédé d'obtention de nanotubes par croissance sur des supports comportant, avant la dite étape de chauffage du matériau support, la mise en œuvre d'un composé comprenant du silicium dans des conditions permettant le dépôt de silicium ou d'un dérivé de silicium, tel que SiC, SiO ou  $\text{SiO}_2$  à la surface des supports.

Le composé comprenant du silicium mis en œuvre est par exemple SiO ou un silane comme  $\text{SiCl}_4$ .

Les produits obtenus sont caractérisés en ce qu'il s'agit de composites multi-échelles, formés de nanotubes de carbone liés à des matériaux supports nano/micrométriques de fibres de carbone, ou de céramiques, tel que défini ci-dessus.

5 Ces composites multi-échelles constituent des renforts de grand intérêt pour des matrices polymères, céramiques et métalliques.

10 La présence des renforts nanométriques (de densité, de longueur et de liaison optimisées selon les matrices et les propriétés à améliorer) permet de :

a) renforcer la matrice près de l'interface (renforts conventionnels/matrice) ;

b) améliorer l'adhésion entre les renforts conventionnels et la matrice ;

15 c) retarder ou empêcher l'amorçage et la propagation de l'endommagement et/ou de la fissuration à l'interface ;

20 d) réduire la différence (ou le saut) de diverses propriétés entre les renforts conventionnels et la matrice telles le coefficient de dilatation thermique et les propriétés mécaniques pour éviter la génération de contraintes résiduelles importantes à l'interface, notamment lors de cycles thermiques ou mécaniques.

25 L'invention vise donc également des matériaux composites caractérisés en ce qu'ils comportent des NTC liés à des supports nano/micrométriques dans une matrice.

La fabrication des matériaux composites est adaptée selon le type de matrice.

30 Pour les composites à matrices céramiques ou fragiles, des NTC courts et de densité relativement faible doivent être déposés sur la surface des renforts conventionnels pour obtenir un contact intime entre la surface des renforts conventionnels et la matrice. On obtient alors un ancrage mécanique des NTC attachés à la surface des renforts conventionnels.

Pour les composites à matrices ductiles (métaux et polymères), des NTC longs et de densité relativement forte doivent être déposés sur la surface des renforts conventionnels. On a recours à un procédé de type  
5 infiltration, éventuellement sous pression (de métaux et de polymères liquides) pour obtenir un contact intime entre la surface des renforts conventionnels et la matrice. Deux mécanismes de renforcement sont possibles. Le premier, par effet d'ancrage mécanique grâce à la présence des NTC ayant  
10 une forte liaison entre ces NTC et la surface ; le deuxième mécanisme étant le blocage des mouvements des chaînes moléculaires dans le cas des matrices polymériques et des mouvements de dislocations dans le cas des matrices métalliques et des matrices polymériques cristallisées. Ce  
15 deuxième mécanisme est particulièrement efficace avec des renforts nano-échelles. Les NTC obtenus selon l'invention sont alors particulièrement appropriés étant donné qu'ils sont véhiculés par les renforts conventionnels et bien dispersés dans les matrices.

20 De tels composites sont particulièrement appropriés dans le domaine des matériaux de structures, de la protection de matériaux, la fonctionnalisation et l'amélioration de surfaces, la filtration ou séparation sélective, la fabrication d'écrans plats et d'émissions de champs et pour le  
25 stockage de l'hydrogène. On citera également les applications en optique, thermique et furtivité. On notera avec intérêt que les produits de l'invention sont moins volatiles que les NTC obtenus jusqu'à présent, ce qui les rend avantageux eu égard aux règles de sécurité.

30 De manière générale, les matériaux multi-échelles et multi-fonctionnels de l'invention sont donc utilisables dans de nombreuses applications :

- les matériaux micro/nanoéchelles peuvent être ajoutés aux supports nano/micrométriques couverts de nanotubes dans des matrices polymères, céramiques ou métalliques ;

5 - les matériaux composites à matrices céramiques peuvent être obtenus en compactant les supports nano/micrométriques couverts de nanotubes ;

- ces matériaux peuvent être le cas échéant fonctionnalisés et utilisés pour la filtration ou la séparation sélective des fluides, des gaz ou autres.

10 Les supports couverts de nanotubes de carbone peuvent être en outre utilisés en tant que points d'émission de champ.

La croissance de NTC sur des supports tels qu'indiqués ci-dessus, par exemple des poudres explosives, des combustibles permet d'améliorer ou de conférer à ces matériaux des  
15 propriétés nouvelles conduisant à des applications nouvelles.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention seront donnés dans les exemples qui suivent et en se référant aux figures 1 à 10, qui représentent des photos en SEM, respectivement,

20 - figure 1a : de particules de SiC brutes ; figure 1b : de particules de SiC à faible grossissement avec un revêtement de nanotubes de carbone ; figures 1c et 1d : d'un agrandissement de 2 particules de SiC recouvertes de nanotubes de carbone ;

25 - figure 2a : de particules de SiC avec un revêtement moins dense de nanotubes de carbone ; figure 2b : d'un zoom sur des particules de SiC, avec une croissance dispersée et des nanotubes de carbone plus courts à partir de la surface ;

- figure 3a : de fibres de carbone ayant subi un pré-  
30 traitement conforme à l'invention ; figure 3b : de leur spectre Raman ; figure 3c : de leur spectre EDX ;

- figure 4a : de fibres de  $Al_2O_3$  brutes ; figure 3b : d'un faible agrandissement de fibres de  $Al_2O_3$  recouvertes de

nanotubes de carbone ; figure 4c : d'un zoom sur des fibres d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  avec un revêtement de nanotubes de carbone plus longs ;

- figures 5a à 5c : de fibres de SiC avec un revêtement de nanotubes alignés ; figure 5d : de nanotubes avec une  
5 croissance perpendiculaire à la surface de fibres de SiC ;

- figure 6a et 6b : de fibres de SiC avec un revêtement de nanotubes de carbone moins dense ; figure 6c : de colonnes ayant poussé à certains endroits ; figure 6d : d'un agrandissement montrant les nanotubes de carbone enveloppés  
10 dans les colonnes ; figure 6e : de la base de la colonne ; figure 6f : un petit fagot de nanotubes de carbone enveloppés à leur base ;

- figure 7a et 7b : de fibres de carbone recouvertes de nanotubes de carbone courts ; figure 7c : de fibres de carbone  
15 revêtues de fibres de nanotubes de carbone très longs (croissance à  $900^\circ\text{C}$ ) ; et figure 7d : fagots de nanotubes de carbone alignés avec croissance à certains endroits de fibres de carbone oxydées. ;

- figure 8 : de nanotubes sur un support de fumées de  
20 silice ;

- figure 9 : de composites résine et fibres longues de carbone avec ou sans NTC ;

- figure 10 : de composites résines et SiCp avec ou sans NTC ;

25 - figure 11 : les courbes de traction comparatives pour SiCp (0,5% en poids), résine epoxy et (SiCp + NTC) 0,5% en poids ; et

- figure 12a et 12b : des particules d'argile (figure 12a) et des fibres de verre (figure 12b) avec un revêtement de  
30 nanotubes.

On rapporte ci-après le résultats d'expériences réalisées comme suit :

#### Protocole expérimental général

Le dispositif utilisé comprend :

. un four électrique de 75 cm de long, équipé d'un tube de quartz de 40 mm de diamètre interne;

. 2 tubes, situés à l'entrée du réacteur, de diamètres internes différents, respectivement de 4 mm et de 0,5 mm, l'un des tubes étant utilisé pour l'introduction de gaz, le deuxième pour celle des composés mis en œuvre.

Le tube de plus petite dimension est inséré dans le tube de plus gros diamètre, ce qui permet son refroidissement par le flux de gaz qui traverse le plus gros tube et facilite le contrôle du débit des composés liquides.

Les entrées des 2 tubes sont raccordées dans une zone à une température de 150-300°C.

Dans ces expériences, la source de carbone est constituée par du xylène et le catalyseur par du ferrocène ( $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ).

Les matériaux céramiques, fibres de carbone, particules et fibres de SiC, TiC,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , fumées de silice,  $\text{B}_4\text{C}$  sont disposés dans un récipient en céramique, placé ensuite au centre du tube en quartz.

Le four est alors chauffé jusqu'à la température de croissance de 600-1100°C.

Pendant la montée en température du four, on fait passer un courant d'azote dans le réacteur à un débit de 100 à 2000 ml/min. Lorsque la température de croissance est atteinte, on utilise un mélange de gaz  $\text{N}_2/\text{H}_2$  à la place du courant d'azote, avec un rapport de 10/1 et un débit allant jusqu'à 1650 ml/min.

Un mélange de ferrocène dans du xylène, à raison de 0,001-0,1 g de ferrocène /ml de xylène, est injecté à un débit de 0,02- 0,3 ml/min.

Le temps de croissance est généralement de quelques dizaines de minutes selon la densité et la longueur des nanotubes souhaitées, notamment de 10 à 30 min.

Le cycle ci-dessus peut être suivi de séquences thermiques pour améliorer si souhaité l'adhésion entre les nanotubes et les supports.

Le four est ensuite refroidi jusqu'à la température ambiante, sous flux d'azote de 500 ml/min, et le produit récupéré du réacteur.

#### Prétraitement de fibres de carbone avec SiO

Avant l'introduction de la source de carbone, le matériau-support est traité à température élevée avec SiO en procédant comme suit :

On introduit de la poudre commerciale de SiO dans un récipient en céramique. Le produit source de carbone est alors disposé sur la poudre de SiO. Le four est chauffé jusqu'à une température de 1150°C sous flux d'azote (500 sccm) et maintenu à cette température durant 6h.

#### Nanotubes sur la surface des particules de SiC

La figure 1a représente une photo des particules de SiC utilisées dans le procédé de l'invention. Ces particules ont un diamètre de 10 µm environ, présentent une forme irrégulière et pour la plupart une ou plusieurs surfaces planes. La poudre de SiC est disposée sur un récipient plat en céramique selon une épaisseur d'environ 0,5 mm. Après la croissance des nanotubes de carbone à leur surface, la poudre de SiC devient noire et les particules forment des flocons qui peuvent être aisément enlevés du récipient en céramique, ce qui démontre que les nanotubes de carbone croissent de manière uniforme à la surface de toutes les particules de SiC.

L'observation en SEM confirme ces résultats.

La figure 1b est une photo SEM à faible grossissement d'un produit obtenu conformément à l'invention, avec un temps de croissance de 25 min.

Pratiquement toutes les particules de SiC sont couvertes de manière dense de nanotubes de carbone.

La longueur des nanotubes de carbone dépend du temps de croissance. Des nanotubes de 10-20  $\mu\text{m}$  sont obtenus avec un temps de croissance de 25 min.

5 Les figures 1c et 1d représentent des photos avec zoom sur une particule. On remarquera que les nanotubes de carbone sont alignés et perpendiculaires à la surface plate supérieure. Sur d'autres surfaces, les nanotubes n'apparaissent pas alignés et leur densité est également plus faible, ce qui démontre que la croissance des nanotubes de carbone sur SiC est sélective  
10 selon les différentes faces du cristal.

La densité et la longueur des nanotubes de carbone peuvent être contrôlés par des paramètres expérimentaux tels que le temps de croissance et la teneur en ferrocène de la solution de xylène.

15 Des nanotubes de carbone plus denses et plus longs peuvent être obtenus à la surface de particules de SiC avec des durées plus longues et des teneurs plus importantes en ferrocène.

20 La figure 2a montre un échantillon avec une densité plus faible en nanotubes de carbone (le temps de croissance est dans ce cas de 15 min) et la figure 2b représente un agrandissement correspondant. La longueur des nanotubes de carbone qui se sont développés est de quelques  $\mu\text{m}$  et ils apparaissent peu denses.

25 Nanotubes sur la surface de fibres de carbone ayant subi un pré-traitement selon l'invention

On opère comme indiqué dans les conditions générales données ci-dessus.

30 Comme illustré par la figure 3a, la croissance des nanotubes s'effectue aisément sur les fibres de carbone pré-traitées. Ces résultats sont reproductibles lorsqu'on opère à des températures inférieures de l'ordre de 750-850°C. L'examen de la figure 3a montre que les nanotubes sont répartis de manière homogène dans le revêtement et sont enchevêtrés.



L'épaisseur du revêtement varie de 400 à 1000 nm . A l'examen en SEM, on observe très peu de particules attachées à la surface des fibres de carbone, ce qui montre que la surface traitée par SiO est activée pour former un support pour les  
5 particules de catalyseur pour la croissance des nanotubes. L'observation en TEM (figure 3b) révèle que le revêtement est formé de nanotubes de carbone de grande qualité avec un diamètre de 20 à 30 nm. Le spectre Raman montre également que  
10 importante (figure 3c). On observe des pics Raman principaux à 797 et 972  $\text{cm}^{-1}$  . Les résultats de l'étude EDX (figure 3c) montrent que les éléments Si et O existent à la surface des fibres de carbone ayant subi le pré-traitement, avec ou sans, revêtement de nanotubes de carbone, ce qui démontre que le  
15 revêtement de Si-O se formerait après les traitement.

#### Nanotubes sur la surface des fibres de $\text{Al}_2\text{O}_3$

La figure 4a montre une photo de fibres de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  avant la croissance de nanotubes de carbone.

Ces fibres présentent un diamètre de 2-7  $\mu\text{m}$  et 10  $\mu\text{m}$  de  
20 long. L'observation SEM indique que leur surface est très lisse.

En utilisant les mêmes conditions expérimentales qu'avec les particules de SiC, on obtient une croissance dense de nanotubes de carbone alignés à la surface des fibres de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  
25 comme illustré par les figures b-d.

On observe une couverture uniforme de toute la surface des fibres de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  avec les nanotubes de carbone, même aux deux extrémités.

Le diamètre des nanotubes de carbone apparaît plus faible  
30 que dans le cas de SiC.

Comme illustré par la figure 4c, les nanotubes de carbone ont tendance à se courber sur un côté de la fibre de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  du fait du caractère flexible des nanotubes de plus petit diamètre.

Nanotubes sur la surface des fibres de SiC

On utilise des fibres continues de NLM-Nicalon, de diamètre d'environ 10  $\mu\text{m}$ . Ces fibres sont coupées en fibres plus courtes et placées dans un récipient en céramique.

5 La figure 5 montre des photos de ces fibres avec un revêtement de nanotubes de carbone, obtenu avec une température de croissance de 700°C et un temps de croissance de 30 min. Le mélange ferrocène/xylène a été injecté à raison d'environ 0,05 ml/min et la quantité totale de gaz ( $\text{N}_2/\text{H}_2=10/1$ )  
10 de 1650 ml/min.

On constate que les nanotubes de carbone sont alignés et couvrent une partie importante de la surface des fibres de SiC.

15 L'épaisseur des couches de nanotubes de carbone est d'environ 15  $\mu\text{m}$ , ce qui indique que la vitesse de croissance des nanotubes est d'environ 0,5  $\mu\text{m}/\text{min}$ .

Les figures 5a, b et c sont des photos SEM de fibres de SiC avec les revêtement de nanotubes de carbone alignés.

20 La figure 5d montre une photo SEM indiquant que les nanotubes de carbone croissent perpendiculairement à partir de la surface des fibres de SiC. La figure 5d montre que presque tous les nanotubes sont perpendiculaires à la surface des fibres de SiC et qu'ils ont la même longueur.

25 Il apparaît que peu de particules de catalyseur sont attachées à la racine des nanotubes, ce qui indique que le mécanisme de croissance principal des nanotubes sur le support de fibres de SiC est du type de croissance par l'extrémité.

30 Il est donc aisé de contrôler la densité des alignements de nanotubes en réglant la teneur en ferrocène dans la solution de xylène. Il est également aisé d'ajuster l'épaisseur du revêtement en changeant le temps de croissance.

Les figures 6a à 6f correspondent à des photos SEM d'un produit, pour un temps de croissance de 15 min. On constate que la surface des fibres de SiC n'est pas complètement

revêtue par les nanotubes alignés. Ainsi, sur les figures 6b et c, quelques parties de la surface sont couvertes d'un faible densité de nanotubes enchevêtrés. A quelques endroits, des colonnes irrégulières de 4-5  $\mu\text{m}$  de haut poussent à la surface de la fibre.

L'examen de la figure 6d montre encore que de nombreux nanotubes sont enveloppés dans ces colonnes et que leur base est fortement attachée à la surface de la fibre (figure 6e).

Dans la figure 6f, la racine d'un petit faisceau de nanotubes est juste enveloppé, ce qui démontre que l'interface de contact entre les nanotubes et la fibre est très fort à ces endroits.

#### Nanotubes sur la surface des fibres de carbone

On dispose au milieu du tube une feuille de quartz sur laquelle on a placé les fibres de carbone.

Avant d'injecter la solution réactionnelle, les fibres de carbone sont préchauffées à une température d'au moins 700°C, dans le flux d'azote, pour éliminer tout polymère autour de la fibre.

La solution préparée est injectée de manière séquentielle dans le four pour tous les temps réactionnels, à différentes vitesses d'injection, de 0,05ml/min à 0,2 ml/min et la température de la réaction est maintenue à 600-900°C.

Les figures 7a et 7b montrent les images SEM de nanocomposites de fibres de carbone/nanotubes multifeuillets très courts et dispersés, qui croissent à 700°C avec un temps de croissance de 30 min. Le diamètre des fibres de carbone avant la croissance des nanotubes multifeuillets par CVD est de 7 $\mu\text{m}$  et le diamètre des fibres de carbone après des nanotubes multifeuillets est de 8-8,5  $\mu\text{m}$ , de sorte que l'épaisseur de la région des nanotubes multifeuillets entourant la fibre sont de l'ordre de 0,5 à 0,75  $\mu\text{m}$ .

La vue agrandie des nanotubes révèle que la majorité des nanotubes multifeuillets sont orientés vers le haut, mais ne sont pas verticaux (Figure 7b).

La longueur des nanotubes multifeuillets est d'environ 0,2 à 0,7  $\mu\text{m}$  et le diamètre extérieur est d'environ 80-100 nm.

La figure 7c montre une fibre de carbone avec un très long revêtement de nanotubes (sa température de croissance est de 900°C). Pour améliorer la croissance des nanotubes sur les fibres de carbone, ces fibres ont été soumises à un traitement thermique à l'air et la croissance des nanotubes a été effectuée sur ces fibres traitées. Comme le montre la figure 7d, des fagots de nanotubes alignés peuvent croître à quelques endroits des fibres de carbone oxydées.

#### Nanotubes sur les particules de fumées de silice

On opère comme indiqué ci-dessus, en utilisant de la micro-silice (fumées de silice). La figure 8 montre les nanotubes développés sur les particules de micro-silice en opérant comme indiqué ci-dessus.

#### Production de composites NTC/céramiques/matrice.

Deux types de composites sont utilisés :

1. Des composites résine et fibres longues de carbone avec ou sans NTC : le déchaussement a été observé avec des fibres de carbone conventionnelles (type T300, 7  $\mu\text{m}$  en diamètre) imprégnées de résine époxy sans dépôt de NTC, mais pas sur celles qui comportent ce dépôt (Fig. 9).
2. Des composites résine et SiCp avec ou sans NTC : après mélange avec de la résine, on constate que les NTC restent toujours autour des SiCp (Fig. 10). Sur les faciès de rupture des composites (résine, SiCp et NTCs), une surface lisse a été observée sur des SiCp sans nanotubes, tandis que la rupture a eu lieu dans la matrice lorsque les SiCp couvertes de NTC ont été utilisées. Comme le montre la figure 9, une bonne dispersion des SiCp+NTC est obtenue. Les courbes de

traction comparatives sont données dans la figure 11. Un effet de renforcement remarquable par SiCp+NTC à 0.5% en masse a été obtenu, par rapport au même taux en SiCp..

Des composites à matrice d'un alliage de Mg et d'un  
5 alliage d'Al comportant des SiCp couvertes de NTC ont été également étudiés.

Nanotubes sur support des particules d'argile

La figure 12a illustre les nanotubes déposés sur de tels supports en opérant selon l'invention.

10 Nanotubes sur support de fibres de verre

La figure 12b illustre de tels supports avec revêtement de nanotubes.

RE V E N D I C A T I O N S

1. Procédé d'obtention de nanotubes de carbone par croissance, selon la méthode CVD, sur des supports, caractérisé en ce que lesdits supports sont nano/micrométriques.

5 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend :

- le chauffage, dans une enceinte réactionnelle, d'un matériau céramique nano/micrométrique ou de fibres de carbone, à une température de 600-1100°C, sous un courant de gaz  
10 inerte,

. l'addition d'un composé source de carbone renfermant un catalyseur, sous un courant de gaz inerte et d'hydrogène,

. le refroidissement de l'enceinte jusqu'à la température ambiante,

15 . la récupération du produit formé.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le matériau céramique se présente sous forme de particules ou de fibres et de dimension nano/micrométrique.

20 4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le matériau céramique est formé de fibres de carbone, fibres de verre, particules et fibres de SiC, TiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, B<sub>4</sub>C, fumées de silice les argiles (grains d'argile), ou fils comportant un matériau métallique tel que Fe, Ni, Co, Ti, Pt, Au, Y, Ru, Rh, ou Pd, Zr, Cr ou Mn.

25 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le composé source de carbone est choisi parmi les hydrocarbures liquides du groupe comprenant le xylène, le toluène, le benzène, ou le n-pentane, ou encore des alcools, comme l'éthanol ou le méthanol, ou des cétones,  
30 comme l'acétone, ou qu'en variante, le composé source de carbone est un hydrocarbure gazeux, tel que l'acétylène, le méthane, le butane, le propylène, l'éthylène et le propène, ou

que le composé source de carbone est solide, comme par exemple le camphore.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le catalyseur est choisi dans le groupe comprenant un métallocène de fer, de cobalt ou de nickel, ou encore des nitrates, des acétates ou des sulfates de fer, de cobalt ou de nickel, notamment de la Fe(II), phtalocyanine (FePc), du pentacarbonyle de fer ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ).

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le catalyseur et le composé source de carbone sont utilisés à raison de 0,001 à 0,1 g de catalyseur par ml de composé.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le rapport de gaz inerte et d'hydrogène est de 5/95 à 50/50.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'avant la dite étape de chauffage du matériau support, on met en œuvre un composé comprenant du silicium, dans des conditions permettant le dépôt de silicium ou d'un dérivé de silicium, tel que SiC, SiO ou  $\text{SiO}_2$  à la surface du matériau support.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le composé comprenant du silicium mis en œuvre est SiO ou un silane, comme  $\text{SiCl}_4$ .

11. Produits tels qu'obtenus par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisés en ce qu'il s'agit de composites multi-échelles, formés de nanotubes de carbone liés à des matériaux supports nano/micrométriques de fibre de carbone ou de céramiques.

12. Matériaux composites, multi-échelles caractérisés en ce qu'ils comportent des nanotubes de carbone liés à des supports nano/micrométriques dans une matrice polymère, métallique ou céramique.

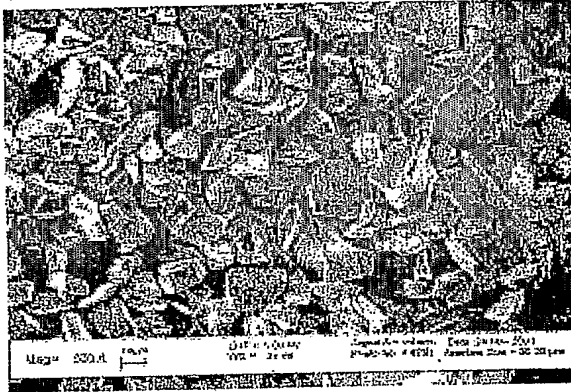


FIGURE 1a

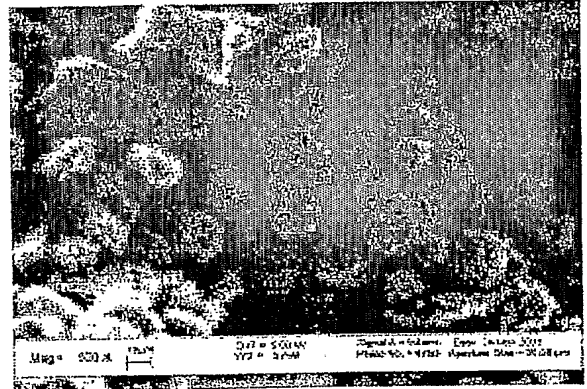


FIGURE 1b

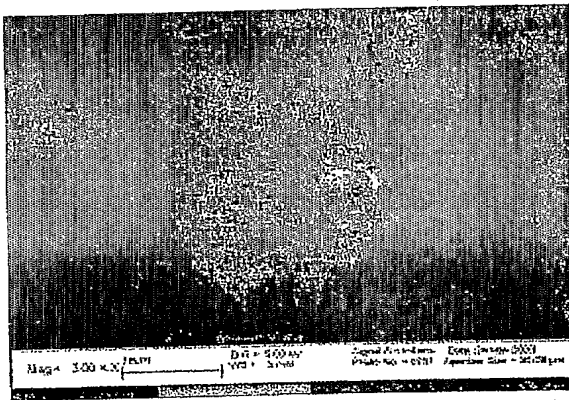


FIGURE 1c

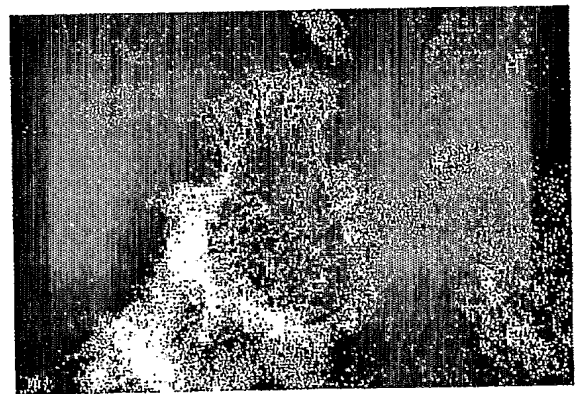


FIGURE 1d

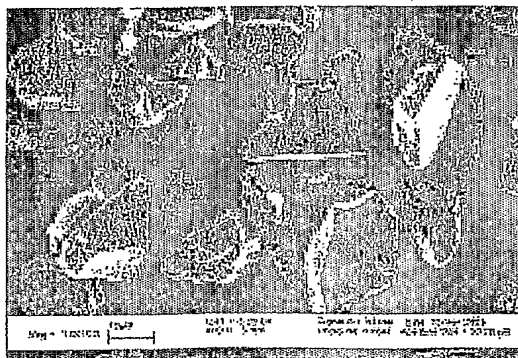


FIGURE 2a

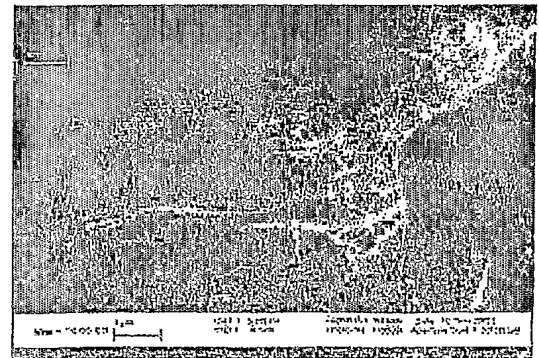


FIGURE 2b



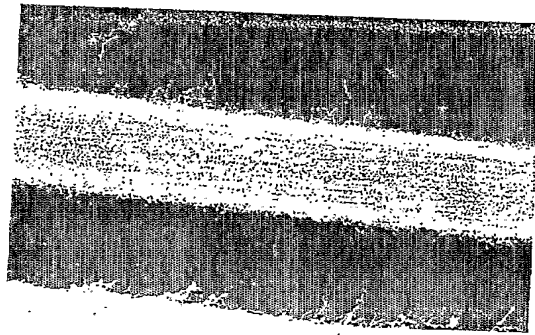


FIGURE 3a

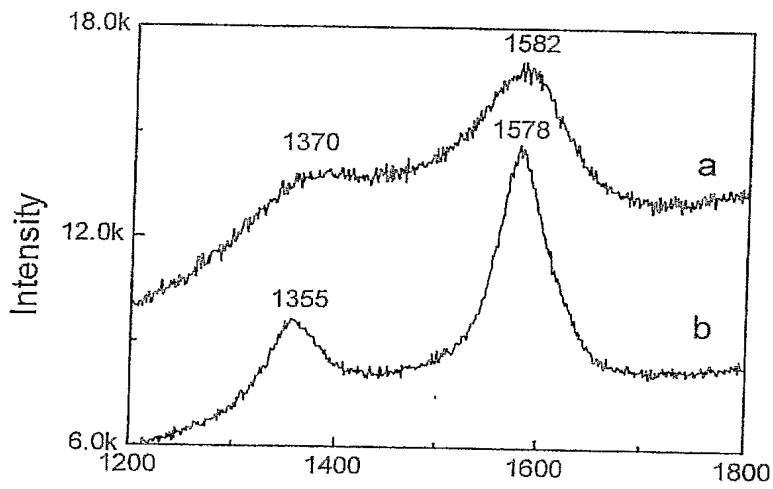


FIGURE 3b

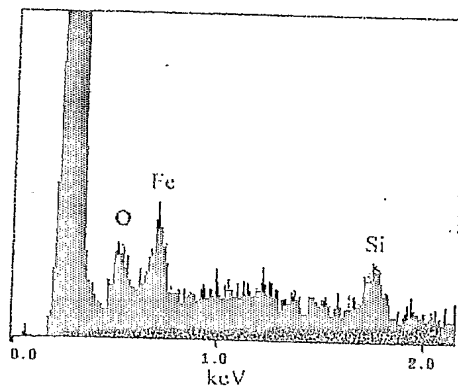


FIGURE 3c



FIGURE 4a

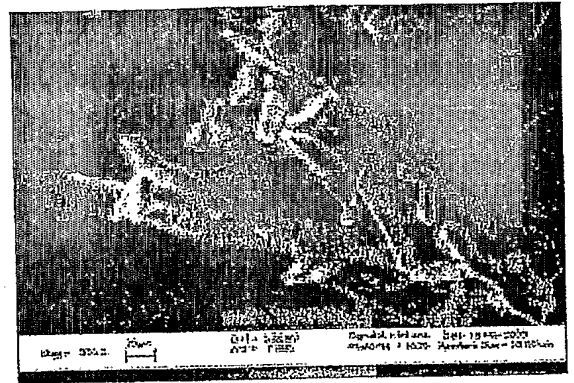


FIGURE 4b

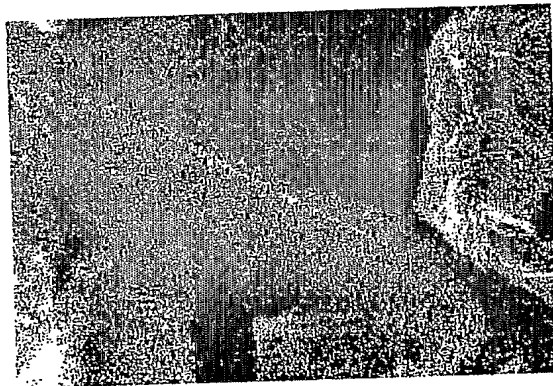


FIGURE 4c

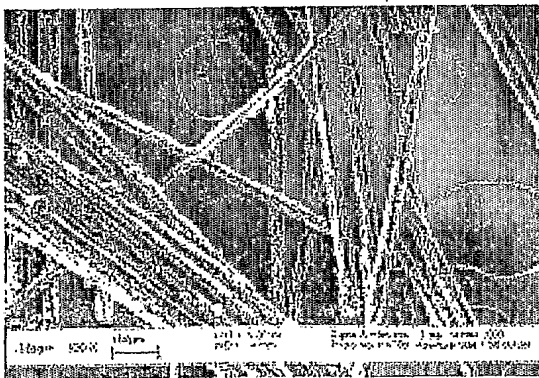


FIGURE 5a

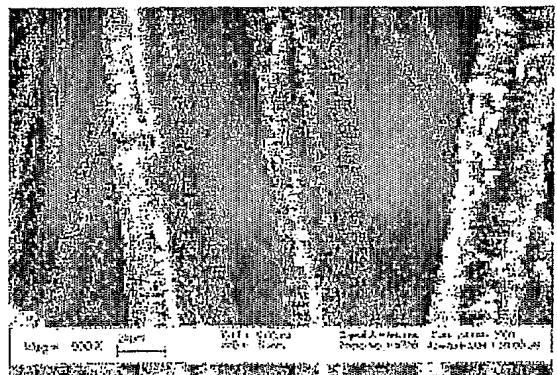


FIGURE 5b

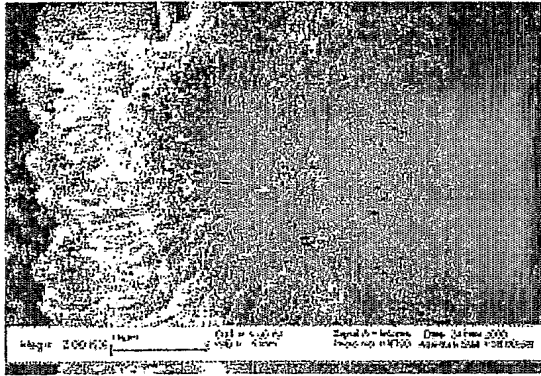


FIGURE 5c

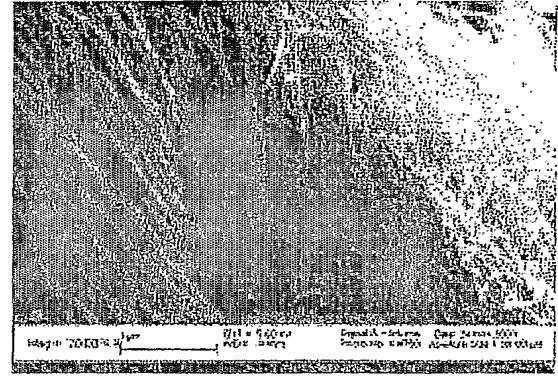


FIGURE 5d

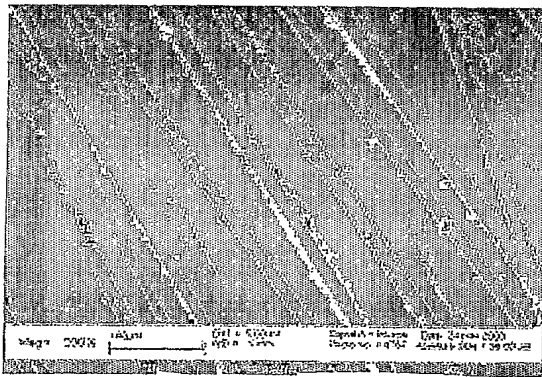


FIGURE 6a

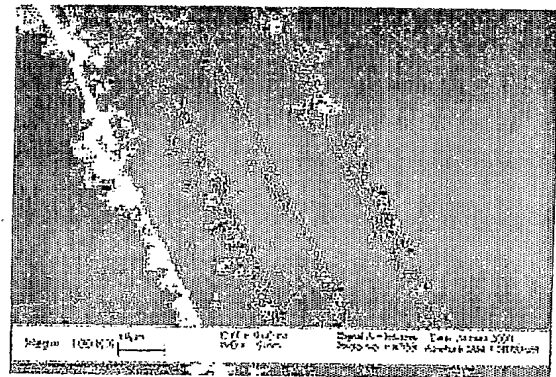


FIGURE 6b

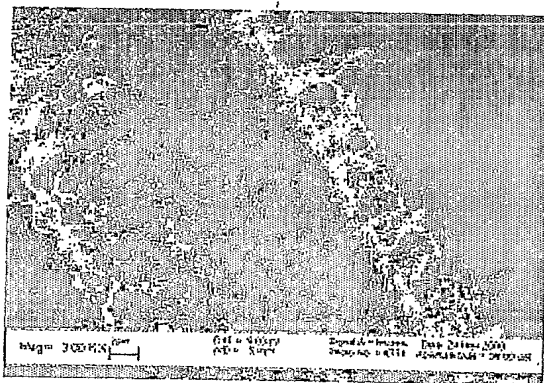


FIGURE 6c

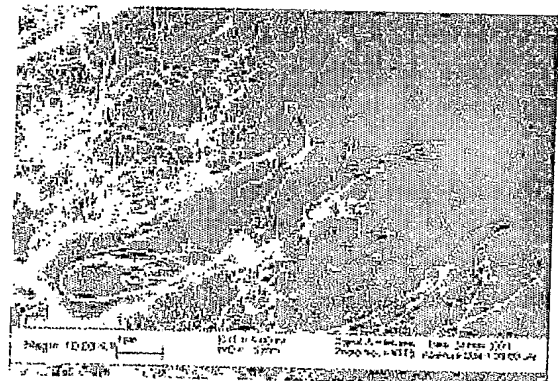


FIGURE 6d

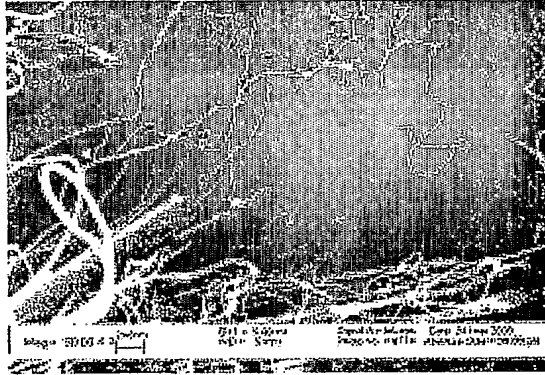


FIGURE 6e

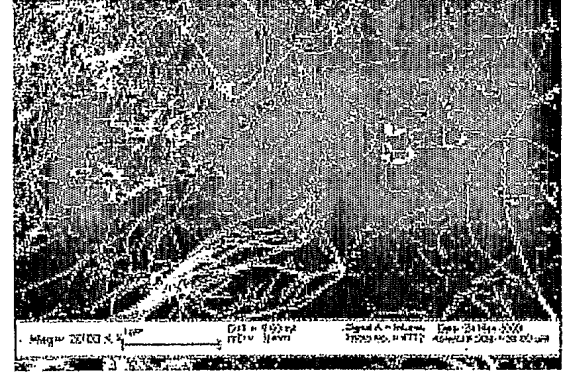


FIGURE 6f

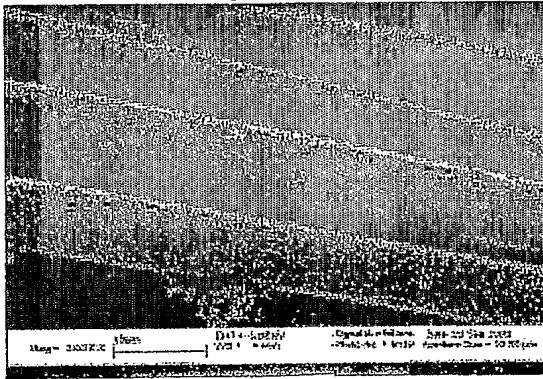


FIGURE 7a

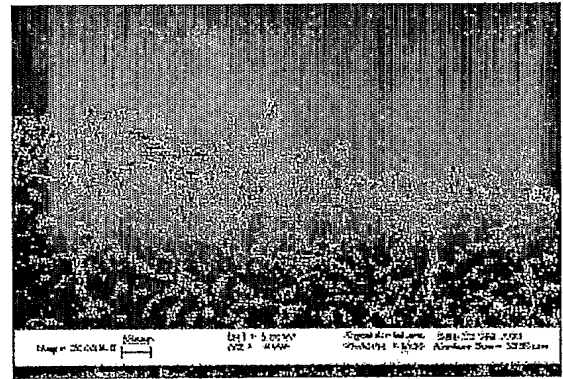


FIGURE 7b

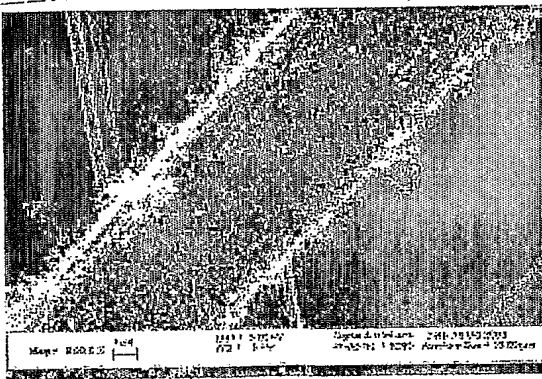


FIGURE 7c

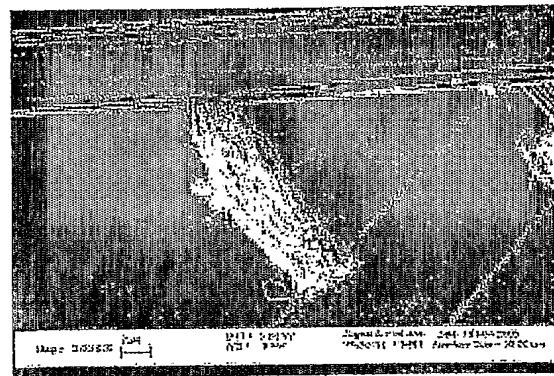


FIGURE 7d

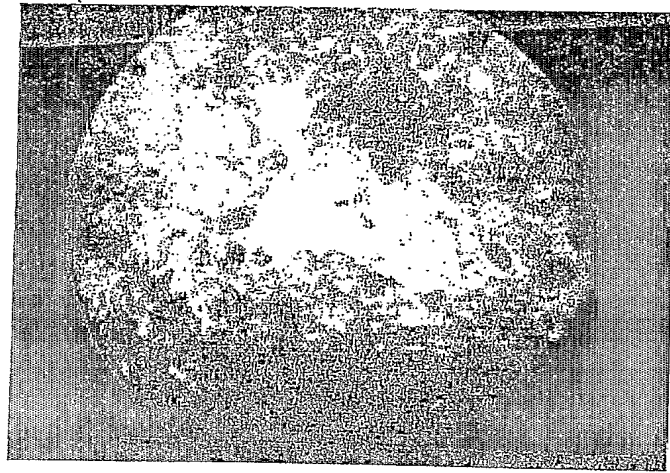


FIGURE 8

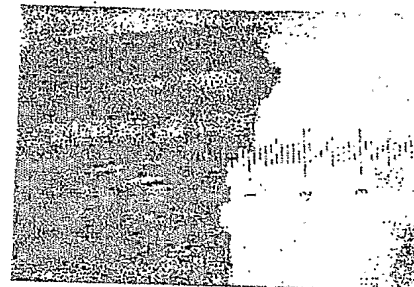
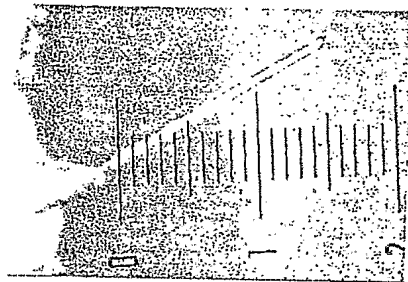


FIGURE 9

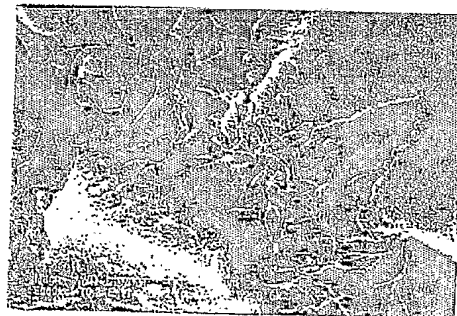


FIGURE 10

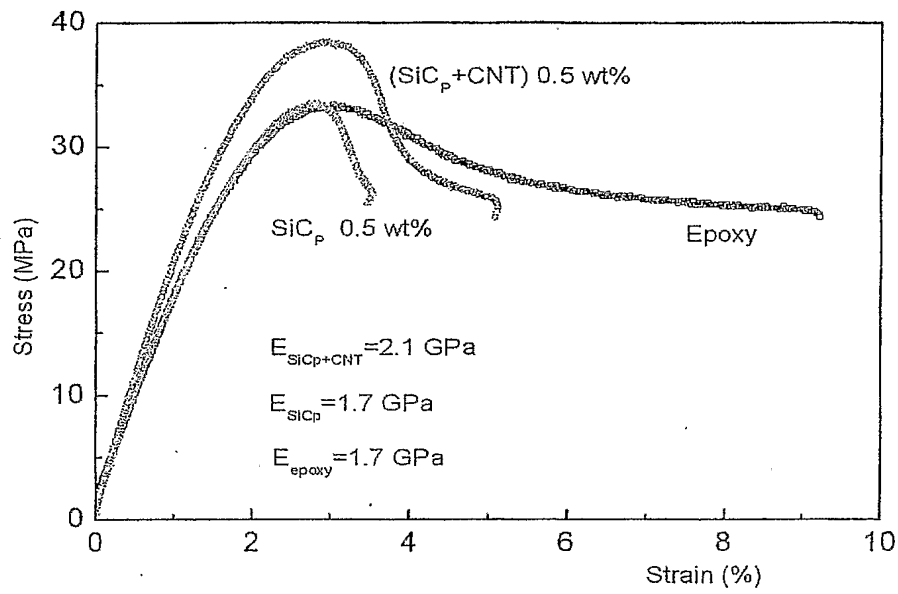


FIGURE 11

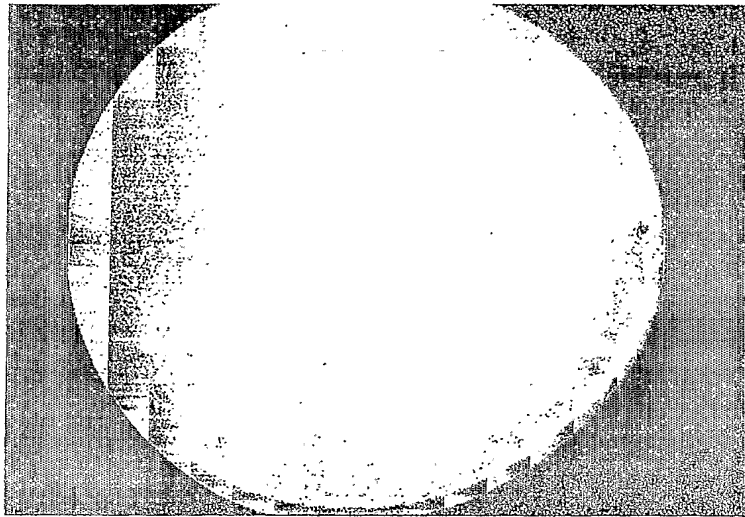


FIGURE 12a

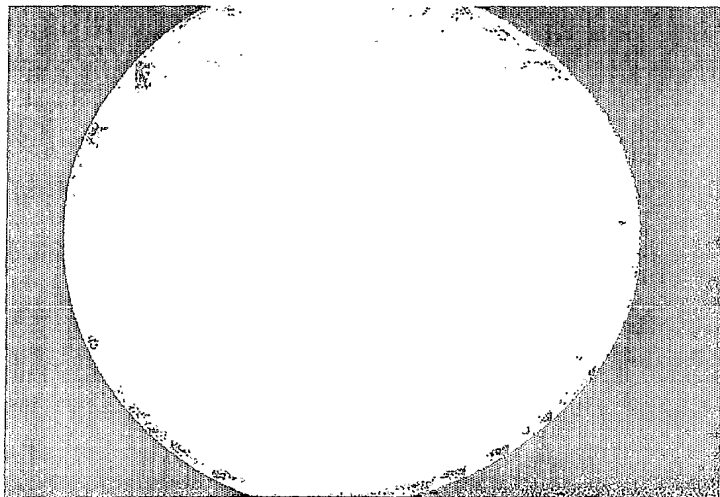


FIGURE 12b

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S)** Page N° 1../1..(À fournir dans le cas où les demandeurs et  
les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 113 @ W / 270601

<b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b>		CP 61304
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		0404586
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum)		
"Procédé d'obtention de nanotubes de carbone sur les supports et composites les renfermant"		
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b>		
CNRS		
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b>		
<b>1</b>	Nom	BAI
	Prénoms	JinBo
Adresse	Rue	11, Rue du Colonel Fabien
	Code postal et ville	91216 01 ANTONY
Société d'appartenance (facultatif)		
<b>2</b>	Nom	CI
	Prénoms	Li-Jie
Adresse	Rue	Le Rabelais 17, Avenue de la Division Lerlerc
	Code postal et ville	91216 01 ANTONY
Société d'appartenance (facultatif)		
<b>3</b>	Nom	ZHAO
	Prénoms	Zhi-Gang
Adresse	Rue	Ch. 192, Bât D, Résidence Universitaire
	Code postal et ville	91216 01 ANTONY
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> <b>(Nom et qualité du signataire)</b>  Mandataire : PEAUCELLE Chantal 92-1189 Paris, le 29 avril 2004		



